

## 明細書

## 液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物

## 技術分野

[0001] 本発明は、新規な構造の化合物を含有する常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物に関するものである。該液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物は、塗料、接着剤、成形品、光半導体の封止材用樹脂、硬化剤、ポリイミド樹脂などの原料や改質剤、可塑剤や潤滑油原料、医農薬中間体、塗料用樹脂原料、トナー用樹脂等として有用である。

## 背景技術

[0002] 近年、高輝度の青色LEDや白色LEDが開発され、掲示板、フルカラーディスプレーや携帯電話のバックライト等にその用途を広げている。従来、LED等の光電変換素子の封止材料には、無色透明性に優れることからエポキシ基含有化合物と酸無水物硬化剤からなる熱硬化性樹脂組成物が使用されている。かかる光電変換素子に用いられるエポキシ基含有化合物の硬化剤として、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の脂環式酸無水物が一般的に使用されており、中でも常温で液状であるメチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等が取り扱いの容易さから主に使用されている。

[0003] 従来のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の製造方法としては、トリメリット酸を極性溶媒中、表面積940m<sup>2</sup>/g以上の活性炭に担持したロジウム触媒を用いて分子状水素によって水素化した後、テトラヒドロフランおよび/またはアセトニトリルを溶媒として用いて再結晶して得たcis, cis-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸を無水酢酸等の無水化試薬を用いて無水化する方法(特許文献1)および、トリメリット酸アルキルエステルを貴金属系水素化触媒および脂肪族アルコール存在下に加熱して核水素化して得た1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸アルキルエステルをスルホランおよび/またはジメチルスルホキシド溶媒中で加水分解して得た1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸を脱水閉環する方法(特許文献2)が開示されているが、何れも

得られたシクロヘキサントリカルボン酸無水物は固体状である。

[0004] 従来のシクロヘキサントリカルボン酸無水物は、このように固体状であるため取り扱い難く、溶媒に溶解して用いられることが多いが、操作が煩雑であり、乾燥工程が必要となり、そのために環境にも悪影響を及ぼすことがある。

シクロヘキサントリカルボン酸無水物は無色透明性などに優れることから光半導体の封止材用樹脂などの各種用途へ使用が期待されるが、従来のシクロヘキサントリカルボン酸無水物は固体状であるために取り扱い難く、その用途が限定されている。

[0005] 特許文献1:米国特許第5412108号明細書

特許文献2:特開平8-325196号公報

### 発明の開示

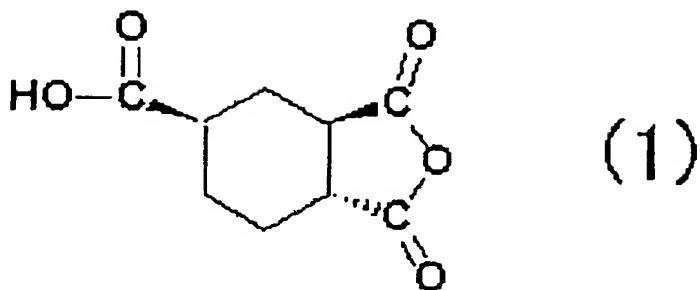
[0006] 本発明の目的は、取り扱いが容易な液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物を提供することにある。

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、シクロヘキサントリカルボン酸および／またはシクロヘキサントリカルボン酸無水物を加熱溶融することにより、新規な構造を有するシクロヘキサントリカルボン酸無水物を含有する常温で液状の無水物が得られることを見出し、本発明に到達した。

[0007] すなわち、本発明は以下の新規な構造を有するシクロヘキサントリカルボン酸無水物、および常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物とその製造方法を提供するものである。

(1) 式(1)で表されることを特徴とするtrans, trans-1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸-1,2-無水物。

[0008] [化1]



[0009] (2) (1)のtrans, trans-1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸-1,2-無水物を含有することを特徴とする常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物。  
 (3) 色価(ハーゼン)が100以下である(2)の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物。

(4) 1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸および／または1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物を180～300°Cで加熱溶融する工程を有することにより(2)のシクロヘキサントリカルボン酸無水物を製造することを特徴とする常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の製造方法。  
 (5) 加熱溶融工程の後に、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を蒸留精製する工程を有する(4)の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の製造方法。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の原料としては、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸および／または固体状の1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物が用いられる。

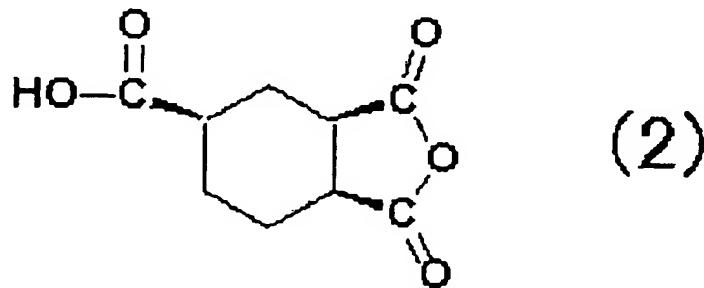
1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸の製造方法としては、ベンゼントリカルボン酸を直接水素化する方法、ベンゼントリカルボン酸エステルを水素化する方法、ベンゼントリカルボン酸アルカリ金属塩を水素化する方法等があるが、何れの方法で得られた1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸でも本発明の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の原料として使用することができる。

[0011] また、本発明において原料となる固体状の1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸

1, 2-無水物は、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸を、無水酢酸等の無水化剤を使用して無水化する方法で製造される。

なお、無水酢酸等の無水化試薬を用いて製造される1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物は、特許文献1に記載されているように、次式(2)で表される融点(mp)154～156°Cの固体状のcis, cis-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物である。

[0012] [化2]



[0013] 本発明の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物は、前記原料、例えば1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸を加熱溶融させる工程を含む製造方法により製造することができる。前記原料を加熱溶融することにより、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸を原料とした場合には無水化および異性化が起こり、また、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物を原料とした場合には異性化が進行し、常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の異性体混合物が得られる。

[0014] 加熱溶融時の圧力は大気圧、減圧、加圧のいずれの条件でもよいが、無水化により生じる生成水の除去の容易さから大気圧または減圧が好ましい。また、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気で加熱溶融することが好ましく、生成水除去の容易さの観点から不活性ガスを流通させることが好ましい。

加熱溶融時の温度は、原料のシクロヘキサントリカルボン酸および/またはシクロヘキサントリカルボン酸無水物が溶融する温度であればよいが、低温では無水化反応および異性化反応の速度が小さく、高温では脱炭酸反応等の副反応が生成しやすくなることから、180°Cから300°Cで加熱溶融が行われ、好ましくは190°Cから280°Cである。

加熱溶融時間は温度により異なるが、生産効率の面から24時間以内が好ましく、0.1～10時間が更に好ましい。

加熱溶融方法は、回分式、連続式の何れでもよい。加熱溶融時の温度や加熱溶融時間を変えることにより、任意の粘度を有する常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物を製造することができる。

[0015] また、本発明の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物を製造する際に、前述の加熱溶融工程以降に、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を蒸留精製する工程を設けることにより、より色価が良好な、常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物を得ることができる。この時の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の色価(ハーゼン)は100以下、好ましくは50以下である。この色価(ハーゼン)は、分光色彩計などにより測定することができる。

蒸留方式は回分式、連続式のいずれでも良いが、目的物の分解および高沸成分の生成を抑制する為、熱履歴が少ない方法が好ましい。また、単蒸留でも良いが、段数を付けても構わない。

蒸留圧力は15mmHg(2kPa)以下が好ましく、10mmHg(1.3kPa)以下が更に好ましい。前記圧力とすることにより目的物の分解および高沸成分の生成を抑制することができる。

[0016] 前記のように加熱溶融することによりシクロヘキサントリカルボン酸無水物の異性体混合物が得られ、この異性体混合物は、本発明の前記(1)式で表されるtrans, trans-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物と、特許文献1に記載された前記(2)式で表されるcis, cis-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物との混合物とからなるものである。

本発明のtrans, trans-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物は、後述の実施例に示すように、HPLCにより分取することができ、NMR解析により立体構造を同定することができる。

[0017] 本発明の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物中のtrans, trans-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物の割合は、1～100質量%、好ましくは5～95質量%である。

尚、trans, trans-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物は、上記混合物からカラム吸着、蒸留、抽出等の精製法により分離することができる。

[0018] 本発明のシクロヘキサントリカルボン酸無水物は、常温で液状であることから、各種用途に工業的に有利に用いることができる。また、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を硬化剤として使用すると硬化促進剤を使用しなくてもエポキシ樹脂の硬化が可能であり、工業的に有用である。また、本発明の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物は、蒸留により色価が良好なものに精製可能であり、光学用途として有用である。

すなわち、本発明の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物は、LED、半導体レーザー等の発光素子、光導電素子、ホトダイオード、太陽電池、ホトトランジスタ、ホトサイリスタ等の受光素子、ホトカプラー、ホトインタラプター等の光結合素子で代表される光電変換素子の絶縁封止材料、液晶等の接着剤、光造形用の樹脂、更にプラスティック、ガラス、金属等の表面コーティング剤、装飾材料等の透明性を要求される用途にも用いることができる。

[0019] さらに本発明の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物は、液晶表示装置(LCD)、固体撮像素子(CCD)、エレクトロルミネッセンス(EL)装置等を構成するカラーフィルターの保護膜用塗工液等に好適に使用できる熱硬化性樹脂組成物の硬化剤としても用いることができる。

[0020] 本発明の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物を用いた熱硬化性樹脂組成物は、ポッティング、注型、フィラメントワインディング、積層等の従来公知の方法で2mm以上の厚みの絶縁封止や成型物にも適用可能である。具体的には、モールド変圧器、モールド変成器(変流器(CT)、零層変流器(ZCT)、計器用変圧器(PT)、設置型計器用変成器(ZPT))、ガス開閉部品(絶縁スペーサ、支持碍子、操作ロッド、密閉端子、ブッシング、絶縁柱等)、固体絶縁開閉器部品、架空配電線自動化機器部品(回転碍子、電圧検出要素、総合コンデンサ等)、地中配電線機器部品(モールドジスコン、電源変圧器等)、電力用コンデンサ、樹脂碍子、リニアモーター用コイル等の重電関係の絶縁封止材、各種回転機器用コイルの含浸ワニス(発電器、モーター等)等にも用いることができる。また、フライバックトランス、イグニッショ

ンコイル、ACコンデンサ等のポッティング樹脂、LED、ディテクター、エミッター、ホトカプラー等の透明封止樹脂、フィルムコンデンサー、各種コイルの含浸樹脂等の弱電分野で使用される絶縁封止樹脂にも用いることができる。

[0021] 本発明の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物は、その他、積層板や絶縁性が必ずしも必要でない用途として、各種FRP成型品、各種コーティング材料、接着剤、装飾材料等に使用される熱硬化性樹脂組成物の硬化剤、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等の原料や改質剤、可塑剤や潤滑油原料、医農薬中間体、塗料用樹脂原料、トナー用樹脂等に用いることができる。

[0022] 以下に実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

尚、本実施例等ではHPLCおよびNMRを使用して生成物の分析、分取および同定を行った。測定条件は以下の通りである。

[0023] (1) HPLC分析

装置 : agilent製 HP1100 (B)

カラム : YMC-Pack CN 120Å S-5  $\mu$  m

4. 6mm  $\times$  150mm

移動相:ノルマルヘキサン/テトラヒドロフラン=90/10

カラム温度:40°C

流量 : 1. 0ml/min

試料溶液 : 約7000ppmアセトニトリル溶液

注入量 : 5  $\mu$  l

[0024] (2) HPLC分取

装置 : 島津製 LC-6A

カラム : CAPCELL PAK CN 120Å 5  $\mu$  m

20mm  $\times$  250mm

移動相 : ノルマルヘキサン/テトラヒドロフラン=95/5

カラム温度:室温

流量 : 10ml/min  
 試料溶液 : 8mg/ml アセトニトリル溶液  
 注入量 : 1ml  
 分取領域 : カット1:Rt=17分～19分  
 カット2:Rt=19分30秒～24分  
 (Rtはリテンションタイムを示す)

### [0025] (3) NMR測定

2次元NMR解析により平面構造を決定し、デカップリング法（「有機化合物のスペクトルによる同定法 R.M.silverstein B.C.Bassler 東京化学同人」参照）でプロトン間の結合定数（J値）を決定することによって、アクシャルとエクアトリアルプロトンを決定し立体構造を推定した。

装置 : 日本電子製 JNM-ALPHA-400 (400MHz)  
 溶媒 : カット1:重アセトン、重DMSO（デカップリング<sup>1</sup>H-NMR）  
 カット2:重アセトン  
 プローブ : TH5 (5mm φ)  
 手法: 1次元NMR: <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、DEPT135、デカップリング<sup>1</sup>H-NMR  
 2次元NMR: HHCOSY、HMQC、HMBC、NOESY

### [0026] [実施例1]

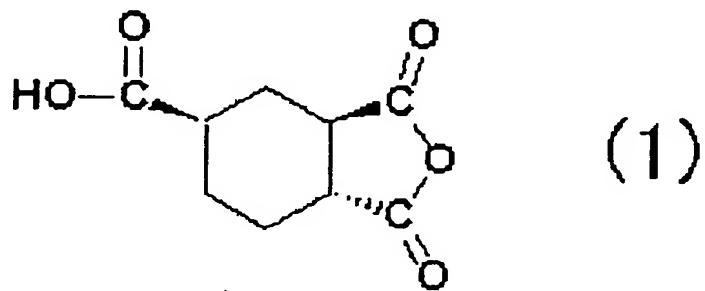
温度計、攪拌機、コンデンサ、温度制御装置を備えた四つロフラスコに、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸100部を仕込み、窒素ガス流通下250°Cで3時間加熱溶融を行い、淡黄色透明液状の1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物を得た。原料の1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸基準の無水化率は95%、得られた液状1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物の60°Cにおける粘度は14. 6Pa·sであった。

得られた液状無水物についてHPLC分析を行ったところ、2つのピーク (Rt=7. 5分、及び8. 7分) が検出された。次いで、該液状無水物についてHPLC分取を行い、前記2つのピークに相当するカット1とカット2を得た。それについてNMR測定

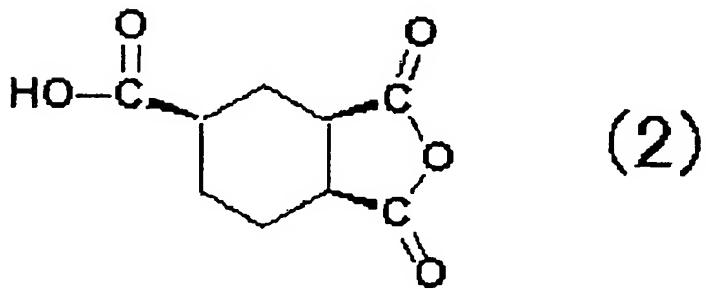
を行った結果、カット1は式(3)に示される平面構造を有し、次式(1)に示されるtrans, trans-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物であると同定され(表1、2参照)、カット2は式(4)に示される平面構造を有し、次式(2)に示されるcis, cis-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物であると同定された(表3、4参照)。

尚、前記液状無水物中のtrans, trans-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物は63. 2質量%、cis, cis-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物は36. 8質量%であった。

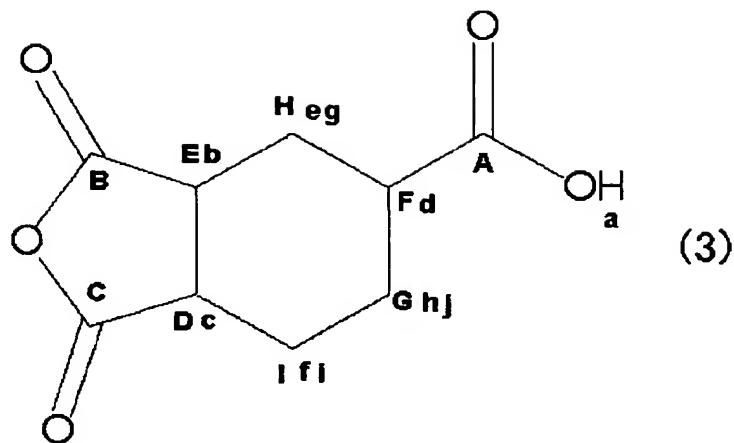
[0027] [化3]



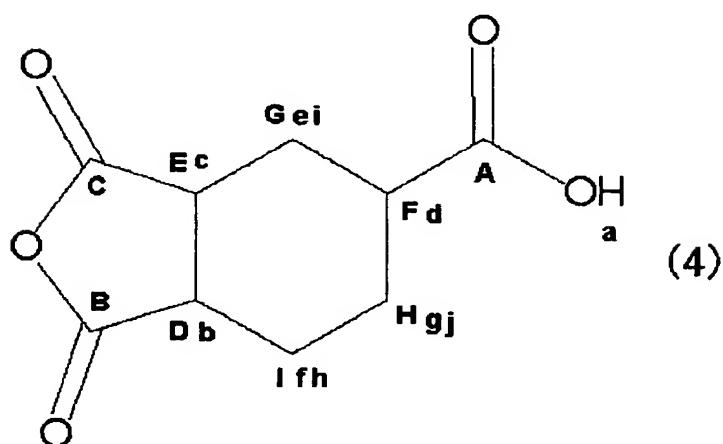
[0028] [化4]



[0029] [化5]



[0030] [化6]



[0031] [表1]

カット1 1H-NMR			
ケミカルシフト	シグナル形状	1H数	記号
10.87	broad singlet	1	a
3.68	multiplet	1	b
3.32	multiplet	1	c
2.48	multiplet	1	d
2.29	multiplet	1	e
2.15	multiplet	1	f
1.98	multiplet	2	g,h
1.64	multiplet	2	i,j
REFシグナル	2.05 ppm	重アセトシグナル	

[0032] [表2]

カット1 13C-NMR			
ケミカルシフト	シグナル形状	13C数	記号
175.40	singlet	1	A
174.24	singlet	1	B
173.89	singlet	1	C
40.37	singlet	1	D
40.29	singlet	1	E
38.51	singlet	1	F
25.44	singlet	1	G
24.74	singlet	1	H
24.42	singlet	1	I
REFシグナル	29.8 ppm	重アセトシグナル	

[0033] [表3]

カット2 1H-NMR			
ケミカルシフト	シグナル形状	1H数	記号
10.78	broad singlet	1	a
3.57	multiplet	1	b
3.35	multiplet	1	c
2.46	multiplet	1	d
2.37	multiplet	1	e
2.22	multiplet	1	f
1.99	multiplet	1	g
1.85	multiplet	1	h
1.58	multiplet	1	i
1.42	multiplet	1	j

[0034] [表4]

カット2 13C-NMR			
ケミカルシフト	シグナル形状	13C数	記号
175.46	singlet	1	A
174.28	singlet	1	B
173.63	singlet	1	C
40.36	singlet	2	D,E
39.20	singlet	1	F
28.33	singlet	1	G
25.56	singlet	1	H
21.34	singlet	1	I
REFシグナル	29.8ppm 重アセトンシグナル		

[0035] [実施例2]

実施例1で得られた淡黄色透明液状の1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物100部を10mmHg(1. 3kPa)で減圧蒸留し、無水化率99. 8%の無色透明液状の1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物89部を得た。得られた1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物の色価(ハーゼン)を分光色彩計JUKI JP-7100Fにより測定したところ、45であった。

[0036] [比較例1]

温度計、攪拌機、コンデンサ、温度制御装置を備えた四つ口フラスコに、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸100部、無水酢酸67部、冰酢酸333部を仕込み、窒素ガス流通下120°Cで1時間加熱攪拌して無水化した。25°Cまで冷却後、析出した結晶を濾別し、窒素ガス流通下乾燥して白色固体の1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物が得られた。

得られた固体状無水物についてHPLC分析を行ったところ、1つのピーク( $R_t=8.7$ 分)が検出された。次いで、該固体状無水物についてNMR測定を行った結果、上記の式(2)に示されるcis, cis-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物であると同定された。尚、上記の式(1)に示されるtrans, trans-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物は検出されなかった。

[0037] [実施例3]

温度計、攪拌機、コンデンサ、温度制御装置を備えた四つ口フラスコに、比較例1で得られた1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物(白色固体)100部を仕込み、窒素ガス流通下250°Cで3時間加熱溶融を行い、淡黄色透明液状の1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物を得た。原料のシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸基準の無水化率は99. 7%、得られた液状1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物の60°Cにおける粘度は14. 9Pa·sであった。得られた液状無水物の組成は式(1)に示されるtrans, trans-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物が62. 5質量%、式(2)に示されるcis, cis-1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物が37. 5質量%であった。

### 産業上の利用可能性

[0038] 本発明の方法により、従来のシクロヘキサントリカルボン酸又はその無水物から、常

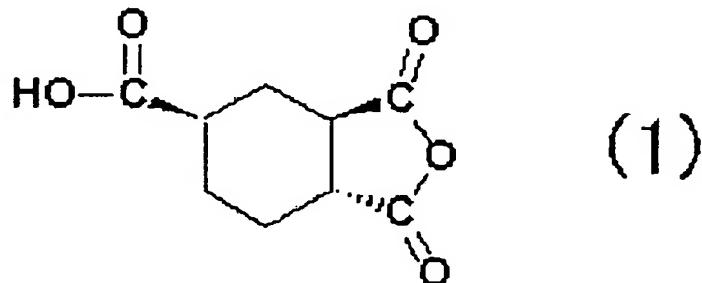
温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物を容易に製造することができ、液状で取り扱いが容易なことから、該液状シクロヘキサントリカルボン酸無水物は種々の用途に工業的に有利に用いることができる。

[0039] すなわち、本発明の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物は、塗料、接着剤、成形品、光半導体の封止材用樹脂、あるいは液晶表示装置(LCD)、固体撮像素子(CCD)、エレクトロルミネッセンス(EL)装置等を構成するカラーフィルターの保護膜用塗工液等に好適に使用できる熱硬化性樹脂組成物の硬化剤、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等の原料や改質剤、可塑剤や潤滑油原料、医農薬中間体、塗料用樹脂原料、トナー用樹脂等として有用である。

## 請求の範囲

[1] 式(1)で表されることを特徴とするtrans, trans-1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸-1,2-無水物。

[化1]



[2] 請求項1に記載のtrans, trans-1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸-1,2-無水物を含有することを特徴とする常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物。

[3] 色価(ハーゼン)が100以下である請求項2に記載の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物。

[4] 1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸および/または1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物を180~300°Cで加熱溶融する工程を有することにより請求項2に記載のシクロヘキサントリカルボン酸無水物を製造することを特徴とする常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の製造方法。

[5] 加熱溶融工程の後に、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を蒸留精製する工程を有する請求項4に記載の常温で液状のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017231

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07D307/89

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07D307/89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5412108 A (AMOCO CORP.), 02 May, 1995 (02.05.95), Particularly; compound II (Family: none)	1-5
Y	JP 55-115879 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 06 September, 1980 (06.09.80), Particularly; Claim 1; page 2, upper left column, lines 3 to 9 (Family: none)	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 December, 2004 (17.12.04)Date of mailing of the international search report  
11 January, 2005 (11.01.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017231

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 57-206678 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 18 December, 1982 (18.12.82), Particularly; Claim 1; page 1, right column, lines 8 to 16 (Family: none)	1-5
Y	JP 54-48739 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 17 April, 1979 (17.04.79), Particularly; Claim 1; page 2, upper left column, lines 6 to 8 (Family: none)	1-5
Y	JP 55-72184 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 30 May, 1980 (30.05.80), Particularly; page 1, right column, lines 1 to 16 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C1' C07D307/89

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C1' C07D307/89

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5412108 A (AMOCO CORPORATION) 1995.05.02, 特に化合物II, (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 55-115879 A (三菱油化株式会社) 1980.09.06, 特に請求の範囲 1, 第2頁左上欄第3-9行 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 57-206678 A (日立化成工業株式会社) 1982.12.18, 特に請求の 範囲1, 第1頁右欄第8-16行 (ファミリーなし)	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理文は理論  
の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
17. 12. 2004

国際調査報告の発送日

11. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
中木 亜希

4P 3230

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 54-48739 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1979.04.17, 特に請求の範囲1, 第2頁左上欄第6-8行 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 55-72184 A (三菱油化株式会社) 1980.05.30, 特に第1頁右欄第1-16行 (ファミリーなし)	1-5